

대한민국 특허청  
KOREAN INTELLECTUAL  
PROPERTY OFFICE

별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto  
is a true copy from the records of the Korean Intellectual  
Property Office.

출원번호 : 10-2002-0060554  
Application Number

출원년월일 : 2002년 10월 04일  
Date of Application OCT 04, 2002

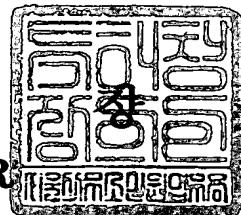
출원인 : 한국화학연구원  
Applicant(s) KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY



2003 년 05 월 07 일

특허청

COMMISSIONER



## 【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2002.10.04
【발명의 명칭】	함침 -롤링법에 의한 열적 안정성이 우수한 실리카 복합막의 제조방법
【발명의 영문명칭】	Preparation of the silica composite membranes with thermal stability by Soaking-Rolling method
【출원인】	
【명칭】	한국화학연구원
【출원인코드】	3-1998-007765-1
【대리인】	
【성명】	허상훈
【대리인코드】	9-1998-000602-6
【포괄위임등록번호】	1999-004160-2
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이규호
【성명의 영문표기】	LEE,Kew-Ho
【주민등록번호】	520505-1068321
【우편번호】	305-755
【주소】	대전광역시 유성구 어은동 한빛아파트 133동 205호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이동욱
【성명의 영문표기】	LEE,Dong-Wook
【주민등록번호】	730910-1675518
【우편번호】	706-050
【주소】	대구광역시 수성구 중동 602-16
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이윤규
【성명의 영문표기】	LEE,Yoon-Kyu
【주민등록번호】	760501-1455411

【우편번호】	300-190
【주소】	대전광역시 동구 흥도동 경성맨션 2동 402호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	서봉국
【성명의 영문표기】	SEA, Bong-Kuk
【주민등록번호】	691221-1117222
【우편번호】	305-755
【주소】	대전광역시 유성구 어은동 한빛아파트 103동 1005호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	남승은
【성명의 영문표기】	NAM, Seung-Eun
【주민등록번호】	651015-2403517
【우편번호】	305-720
【주소】	대전광역시 유성구 신성동 대림두레아파트 103동 508호
【국적】	KR
【심사청구】	청구
【취지】	특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인 허상훈 (인)
【수수료】	
【기본출원료】	17 면 29,000 원
【가산출원료】	0 면 0 원
【우선권주장료】	0 건 0 원
【심사청구료】	8 항 365,000 원
【합계】	394,000 원
【감면사유】	정부출연연구기관
【감면후 수수료】	197,000 원
【첨부서류】	1. 요약서·명세서(도면)_1통

**【요약서】****【요약】**

본 발명은 함침-롤링법에 의한 열적 안정성이 우수한 실리카 복합막의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 다공성 지지체의 표면을 실리카 제로 겔로 압연 가공하여 1차 개질한 다음, γ-알루미나를 이용하여 함침-롤링(Soaking-Rolling)법에 의해 2차 개질한 후, 표면코팅물질을 진공조건에서 함침-롤링법에 의해 상기 개질된 지지체 표면의 기공이 있는 부분에 코팅, 건조 및 소성하는 일련의 코팅과정을 수행하여 코팅물질이 지지체 기공이 있는 부분에 미세-표면 코팅층을 생성하여 열적 안정성이 향상되는 효과를 가지도록 하는 실리카 복합막의 제조방법에 관한 것이다.

**【대표도】**

도 1

**【색인어】**

실리카 복합막, 함침-롤링법

**【명세서】****【발명의 명칭】**

함침-롤링법에 의한 열적 안정성이 우수한 실리카 복합막의 제조방법{Preparation of the silica composite membranes with thermal stability by Soaking-Rolling method}

**【도면의 간단한 설명】**

도 1은 함침-롤링(Soaking-Rolling)법을 이용한 실리카 복합막의 코팅장치도이다.

도 2는 다공성 스테인레스 스틸 지지체의 표면개질 및 표면코팅 과정을 도식적으로 나타낸 것이다.

도 3은 함침-롤링(Soaking-Rolling)법과 침지법에 의해 제조된 실리카 복합막의 단면을 도식적으로 비교한 것이다.

**【발명의 상세한 설명】****【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

- <4> 본 발명은 함침-롤링법에 의한 열적 안정성이 우수한 실리카 복합막의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 다공성 지지체의 표면을 실리카 제로 젤로 압연 가공하여 1차 개질한 다음,  $\gamma$ -알루미나를 이용하여 함침-롤링법(Soaking-Rolling)에 의해 2차 개질한 후, 표면코팅물질을 진공조건에서 함침-롤링법에 의해 상기 개질된 지지체 표면의 기공이 있는 부분에 코팅, 건조 및 소성하는 일련의 코팅과정을 수행하여 코팅물질이 지지체 기공이 있는 부분에 미세-표면 코팅층을 생성하여 열적 안정성이 향상되는 효과를 가진 실리카 복합막의 제조방법에 관한 것이다.
- <5> 무기막을 이용한 수소경제는 다른 분리경제 기술에 비해 규모가 작고 에너지 소비가 적어 많은 연구진들에 의해 연구가 진행되어 왔다. 무기막을 합성하기 위해서는 여러합성법과 지지체들이 이용될 수 있다. 지지체로는 알루미나, 바이코어 유리(vycor glass) 그리고 스테인레스 스틸이 있으나, 그 중 알루미나 지지체가 가장 많이 사용되어 왔다.
- <6> 일반적으로 알려져 있는 무기막의 제법으로는 크게 졸-겔법, 화학기상 증착법, 스퍼터링, 전기 도금법, 무전해 도금법 등이 있다. 그 중에서 졸-겔법을 이용하여 무기막을 제조할 때는 간단한 장치와 공정으로도 가능하므로 많은 주목을 받아왔다. 하지만, 대부분 침지법에 의해 제조되는 졸-겔 무기막은 고온에서 불안정해지는 큰 단점을 지니고 있다. 일반적으로 화학기상증착법으로 제조된 무기막은 고온에서 높은 안

정성을 지니고 있지만, 졸-겔 무기막은 열적 안정성이 열악한 것으로 확인되었다 [Burggraaf "Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology" p.297, Elsevier, NL, 1997]. 높은 분리성능을 갖는 무기막을 제조하기 위하여 코팅층으로 미세다공도(microporosity)가 높고 기공분포도가 균일한 물질을 사용한 바 있다[R.M. de Vos et al., J. Membr. Sci., 143 (1998) 37-51; B.N. Nair et al., J. Membr. Sci., 135 (1997) 237-243]. 그러나 아무리 미시적인 관점에서 보았을 때 좋은 물성을 갖는 코팅물질을 사용하여 표면을 코팅한다 하더라도 거시적인 균열이 발생한다면, 그 물질이 갖는 물성은 그 성능을 제대로 발휘하지 못하게 된다. 마찬가지로, 졸-겔법에 의해 제조된 무기막이 열적으로 불안정해져서 표면 코팅층에 균열이 생긴다면 아무리 좋은 물성을 지닌 코팅물질을 사용했다 하더라도 막의 분리성능은 크게 떨어질 것이다. 이 문제점을 해결하게 된다면, 졸-겔 무기막의 사용온도 범위가 넓어져 고온 수소정제, 고온 막반응기 등 더 다양한 활용분야에 졸-겔막을 적용하게 될 것이다.

#### 【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<7> 본 발명은 열적 안정성이 우수한 실리카 졸-겔 무기막을 제조하는 방법에 대해 다년간 연구하였고, 그 결과 실리카 제로 겔로 지지체 표면을 압연 가공하는 1차 표면개질 이후에  $\gamma$ -알루미나로 함침-롤링법에 의해 2차 표면개질하고 이어서 표면코팅물질을 진공조건으로 함침-롤링하게 되어, 코팅물질이 지지체 기공이 있는

부분으로의 선택적 함침을 통해 미세-표면 코팅층을 생성하므로써, 제조된 무기막은 열적 안정성이 향상되어 우수한 분리성능을 유지시킴을 알게 됨으로써 본 발명을 완성하게 되었다. 따라서, 본 발명은 함침-롤링법에 의하여 열적 안정성이 우수한 실리카 복합막의 제조방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

### 【발명의 구성 및 작용】

- <8> 본 발명은 다공성 지지체 표면에 실리카 제로 젤을 압연과정으로 침투하고, 소성하는 1차 표면개질 단계;
- <9> 상기 1차 표면개질된 막 지지체의 표면에  $\gamma$ -알루미나 콜을 함침-롤링법으로 함침하고 건조 및 소성하는 2차 표면개질 단계; 및
- <10> 상기 1차 및 2차 표면개질된 지지체 표면에 콜(sol) 상의 표면코팅물질을 함침-롤링법으로 함침하고 건조 및 소성하여 코팅막 형성단계
- <11> 를 포함하는 함침-롤링법에 의한 열적 안정성이 우수한 실리카 복합막의 제조방법을 그 특징으로 한다.
- <12> 이와 같은 발명을 더욱 상세히 설명하면 다음과 같다.
- <13> 본 발명에 따른 무기막을 제조함에 있어 다공성 지지체로는 알루미나가 가장 많이 사용되고 있으나 무기막 공정이 모듈화되고 상업화되었을 때 알루미나는 깨지기 쉬운 성질이 있는 바, 이에 가장 바람직한 지지체로는 다공성 스테인레스 스틸 지지체를 사용하는 것이다. 다공성 스테인레스 스틸 지지체는 기공이 크고 기

공분포 또한 균일하지 못해 기공을 균일하게 만들기 위해 입자크기가 80 ~ 120 nm인 실리카 제로 겔과  $\gamma$ -알루미나 콜을 이용하여 2회에 걸쳐 표면개질하였다.

<14> 본 발명에 따른 다공성 지지체 표면개질화 과정을 보다 구체적으로 설명하면 다음과 같다.

<15> 1차 표면개질로 사용하는 실리카 제로 겔은 문헌상에 제시된 기존의 실리카 콜 합성방법[Brinker and Scherer "Sol-Gel Science" p.273, Academic Press, 1990]에 의하여, 80 ~ 120 nm 크기의 입자를 가지는 실리카 콜을 합성하였다. 합성된 실리카 콜의 용매를 로터리 이베페레이터(rotary evaporator)를 이용하여 제거함으로써, 실리카 제로 겔을 합성한다. 그리고 2차 표면 개질제로 사용하는  $\gamma$ -알루미나 콜은 문헌상에 제시된 콜 합성방법[K. Kusakabe et al., J. Membr. Sci., 115 (1996) 65-75]에 따라 합성한다.

<16> 먼저, 다공성 지지체의 한쪽면에 실리카 제로 겔을 깔고 100 ~ 300 기압으로 압연 가공하여 스테인레스 스틸 지지체의 기공내로 실리카 입자를 침투시킨다. 실리카 입자가 침투된 지지체를 전기로에서 600 ~ 700 °C로 1 ~ 3 시간 동안 소성시킴으로써 1차 표면개질 한다. 상기 소성과정에서 승온속도는 1 ~ 3 °C/min으로 한다.

<17> 그런 다음, 실리카 제로 겔로 1차 표면개질한 지지체 표면에  $\gamma$ -알루미나 콜을 함침-롤링법으로 코팅함으로써 2차 표면개질 한다. 본 발명에 적용되는 함침-롤링 코팅용 장치는 도 1에 나타내었다. 상기 2차 표면개질 과정을 구체적으로 설명하면, 실리카 제로 겔로 1차 표면개질된 다공성 지지체의 개질된 표면을

윗면으로 하여 그 면에  $\gamma$ -알루미나 층을 적신 후 하부쪽에서 진공을 걸어주면 층 용액이 지지체 표면의 기공내로 함침된다. 그런 후 지지체 표면에 적셔져 있는 층 용액을 고무롤러를 이용하여 롤링해 줌으로써 코팅이 된다. 코팅이 끝난 막은 온도 20 ~ 30 °C, 상대습도 50 ~ 70 %의 항온·항습실에서 10 ~ 15시간동안 건조한 후 600 ~ 700 °C의 전기로에서 1 ~ 3시간동안 소성한다. 상기 소성과정의 승온속도는 1 ~ 3 °C/min으로 한다. 이와 같은 함침-롤링, 건조 및 소성 과정을 2회 이상 반복실시 할 수 있다.

- <18> 상기한 바와 같은 1, 2차 표면개질화 과정을 통해 다공성 지지체는 메조기공 (mesoporous)의 특성을 보유하게 된다.
- <19> 그리고 상기 개질된 다공성 지지체는 표면코팅물질인 폴리메릭 실리카층을 함침-롤링법으로 코팅하여 본 발명이 목적하는 실리카 복합막을 제조한다. 표면코팅물질인 폴리메릭 실리카 층은 문헌상에 제시된 층 제조방법 [M. Naito et al., J. Membr. Sci., 129 (1997) 263-269]에 따라 합성한다. 상기 방법으로 합성된 폴리메릭 실리카 층을 개질된 지지체에 함침-롤링법으로 코팅한다. 즉 도 1에 나타낸 코팅장치를 이용하여 상기한 2차 표면개질 방법과 동일하게 실시한다. 코팅된 실리카 복합막은 온도 20 ~ 30 °C, 상대습도 50 ~ 70 %의 항온·항습실에서 10 ~ 15시간동안 건조한 후, 450 ~ 500 °C의 전기로에서 1 ~ 3시간동안 소성한다. 소성과정의 승온속도는 1 ~ 3 °C/min으로 한다. 이와 같은 폴리메릭실리카 층의 표면 코팅을 위한 함침-롤링, 건조 및 소성 과정은 2회 이상반복 실시할 수 있다.
- <20> 상기한 바와 같이 본 발명에 따른 함침-롤링법에 의해 합성된 실리카 복합막은 기존의 침지법에 의해 코팅된 막에 비해 열적 안정성면에서 우수하였다.

<21> 이상에서 설명한 바와 같은 본 발명은 다음의 실시예 및 실험예에 의하여 더욱 상세히 설명하겠는 바, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

#### <22> 실시예

<23> 도 2에 의거하여, 다공성 지지체의 표면개질 및 폴리메릭 실리카의 코팅을 수행하였다. 즉, 두께가 1  $\mu\text{m}$ 이고, 면적이 5  $\text{cm}^2$ 인 다공성 스테인레스 스틸 디스크(Mott Metallurgical Co.) 지지체의 한쪽면에 문헌에 의해 80 ~ 120 nm 실리카 제로 겔을 깔고 프레스를 이용하여 200 기압에서 압연 가공하고, 600 °C 전기로에서 2시간 소성하여 지지체 표면을 개질하였다.

<24> 상기 1차 표면개질된 스테인레스 스틸 지지체에  $\gamma$ -알루미나 콜을 함침-롤링법으로 표면개질하고 25 °C 상대습도 60 %, 항온·항습실에서 12 시간 건조한 후 600 °C에서 2시간 동안 소성하였다. 상기한 함침-롤링, 건조 및 소성 과정을 3회 반복 실시하였다. 상기 과정에서 함침단계의 시간은 3분으로 고정하였다. 상기 2차 개질된 지지체를 이용하여 최종적으로 표면코팅물질인 폴리메릭 실리카 콜을 함침-롤링, 건조 및 소성으로 4회 반복 코팅하였다. 상기 함침 시간도 3분으로 하였다.

#### <25> 비교예

<26> 본 발명에 따라 함침-롤링법으로 합성된 실리카 복합막과 기존의 침지법에 의해 합성한 실리카 복합막의 비교를 위해, 다음과 같은 침지법으로 실리카 복합막을 합성하였다.

<27> 상기 실시예에서와 같은 방법으로 다공성 스텐레스 스틸 디스크 지지체 표면을 실리카 젤로 압연 가공하여 표면개질하였다. 그런 다음 표면개질된 지지체를 γ-알루미나 졸용액에 1분동안 침지한 후 건조 및 소성 후 폴리메릭 실리카 졸용액에 1분동안 침지하여 실리카 복합막을 제조하였다.

<28> 상기 실시예의 함침-롤링법에 의해 합성된 실리카 복합막과 침지법에 의해 합성된 실리카 복합막의 단면형태를 도 3에서 도식적으로 비교하였다. 도 3에 따르면 함침-롤링법으로 실리카 복합막을 제조하면 폴리메릭 실리카가 지지체의 기공이 있는 부분으로만 선택적으로 함침되어 지지체 기공크기 정도의 면적을 갖는 수많은 미세 표면 코팅층들이 생성됨을 알 수 있다.

#### <29> 실험 예

<30> 상기 실시예와 비교예에서 제조한 실리카 복합막을 다음과 같은 방법으로 기체 투과실험을 행하였다.

<31> 실리카 복합막에 대한 기체 투과실험은 H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>(99/1 %)의 혼합기체를 이용하여 28 °C, 150 °C, 250 °C, 350 °C의 온도에서 실시하였고, 투과측의 스위핑 가스는 아르곤을 사용하였으며, 공급측과 투과측의 압력은 모두 대기압으로 하였다. 투과된 기체의 성분분석을 위해 기체 크로마토그래피(모델 GC-14B, 시마추사 제조)를 사용하였고, 검출

기는 열전도 검출기(TCD)를 사용하였다. 또한 컬럼은 Molecular Sieve 5 Å, 운반 기체로는 아르곤(Ar)을 사용하였고, 칼럼과 검출기의 온도는 각각 100 °C, 120 °C로 하였으며, 검출기 전류는 60 mA로 하였다. 질소와 수소 각각의 투과도(permeance)는 다음 수학식 1에 의해 계산하였다.

&lt;32&gt;

$$F_i = \frac{Q_i}{A \Delta P_i}$$

【수학식 1】

<33> 상기한 수학식 1에서,  $F_i$ 는 성분*i*의 투과량( $\text{mol}/\text{s}$ )을 나타내고,  $A$ 는 막의 유효투과 면적을 나타내고,  $\Delta P_i$ 는 성분*i*의 공급측과 투과측의 분압차를 나타낸다.

&lt;34&gt; 【표 1】

구분		투과온도			
		28 °C	150 °C	250 °C	350 °C
실시예	수소투과도 ( $\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ )	$8.28 \times 10^{-9}$	$8.88 \times 10^{-9}$	$8.48 \times 10^{-9}$	$4.61 \times 10^{-6}$
	투과측 질소농도 (ppm)	510	500	515	4200
비교예	수소투과도 ( $\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ )	$1.69 \times 10^{-8}$	$2.29 \times 10^{-8}$	$3.02 \times 10^{-8}$	$3.74 \times 10^{-8}$
	투과측 질소농도 (ppm)	검출안됨	검출안됨	검출안됨	검출안됨

<35> 상기 표 1의 비교예는 침지법에 의해 제조한 실리카 복합막의 온도에 따른 투과결과이다. 상기 비교예에서는 250 °C까지는 공급측의 질소 10,000 ppm을 약 500 ppm까지 줄이는 투과 성능을 보이고 있다. 하지만 350 °C에서는 투과측의 질소 농도가 약 4,200 ppm 정도로 투과 성능이 급격하게 감소하였고, 수소의 투과도는 250 °C 이하에 비해서 크게 증가함을 알 수 있다. 상기의 결과 투과측의 질소 농도가 크게 증가했다는 것은 수소의 투과도만 증가한 것이 아니라, 질소의 투과도 역시 함께 증가하였음을 의미한다. 다시 말해서, 막이 고온의 수소 분위기에서 크게 손상되었다는 것이다. 350 °C의 투과결과는 거의 지지체의 투과성능과 비슷한 수준의 결과이다. 상기 비교예에서 보는 바와 같이 침지법에 의해 제조된 졸-겔 실리카 복합막은 250 °C 이상에서 열적으로 크게 불안정한 성질을 나타낸다.

<36> 또한 표 1의 실시예에서는 350 °C의 온도까지 수소만 투과되고 질소는 기체 크로마토그래피의 검출기에 의해 검출이 되지 않았으며, 일주일간의 장기 투과실험을 통해서도 막의 투과성능은 일정하였다.

<37> 따라서 본 발명의 함침-롤링법에 의해 실리카 복합막을 제조함으로서 지지체의 기공내로 표면 코팅물질을 침투시킬 수 있었고, 이로 인해 350 °C의 고온까지 안정한 졸-겔 실리카 복합막을 합성할 수 있었을 뿐만 아니라, 침지법에 의해 합성된 실리카 막에 비해 수소 투과도와 분리성능도 우수하였다.

**【발명의 효과】**

<38> 본 발명은 다공성 지지체를 실리카 제로 겔을 압연가공하여 1차 표면개질한 후에, γ-알루미나 콜을 함침-롤링법으로 2차 표면개질하고, 표면코팅 물질인 폴리메릭실리카를 다시 함침-롤링법을 이용하여 표면코팅하여 실리카 복합막을 제조하여, 종래의 침지법으로 제조한 복합막에 비해 열적 안정성이 우수하여 복합막을 응용할수 있는 온도 범위가 넓어지고 막반응기 및 고온 수소정제에 적용 가능하다.

**【특허청구범위】****【청구항 1】**

다공성 지지체 표면에 실리카 제로 겔을 압연과정으로 침투시키고, 소성하는 1차 표면개질 단계;

상기 1차 표면개질된 막 지지체의 표면에  $\gamma$ -알루미나 콜을 함침-롤링법으로 함침시키고 건조 및 소성하는 2차 표면개질 단계; 및

상기 1차 및 2차 표면개질된 지지체 표면에 콜(sol) 상의 표면코팅물질을 함침-롤링법으로 함침시키고 건조 및 소성하여 코팅막 형성단계  
를 포함하는 것을 특징으로 하는 실리카 복합막의 제조방법.

**【청구항 2】**

제 1 항에 있어서, 상기 1차 개질시 막 지지체에 80 ~ 120 nm 실리카 제로 겔을 100 ~ 200 기압으로 압연가공하여 침투시키고, 600 ~ 700 °C에서 1 ~ 3시간 동안 소성 시키는 것을 특징으로 하는 실리카 복합막의 제조방법.

**【청구항 3】**

제 1 항에 있어서, 상기 2차 개질과정이  $\gamma$ -알루미나 콜을 막의 상부쪽에 적시고 막의 하부쪽에서 진공을 걸어줌으로써, 지지체의 기공내로 침투시킨 후 막의 상부에 남은 콜 용액을 롤링하는 것을 특징으로 하는 실리카 복합막의 제조방법.

**【청구항 4】**

제 1 항에 있어서, 상기 사용된 막 지지체가 다공성 스테인레스 스틸 지지체인 것을 특징으로 하는 실리카 복합막의 제조방법.

**【청구항 5】**

제 1 항에 있어서, 상기 표면코팅물질이 폴리메릭 실리카 층인 것을 특징으로 하는 실리카 복합막의 제조방법.

**【청구항 6】**

제 1 항에 있어서, 상기 1, 2차 개질후 지지체의 기공크기가 5 ~ 10nm 인 것을 특징으로 하는 실리카 복합막의 제조방법.

**【청구항 7】**

제 1 항에 있어서, 상기 실리카 복합막 형성하는 단계가 층상의 표면코팅물질을 막의 상부쪽에 적시고 막의 하부쪽에서 진공을 걸어줌으로써, 지지체의 기공내로 침투시킨 후 막의 상부에 남은 층 용액을 롤링하는 것을 특징으로 하는 실리카 복합막의 제조방법.



1020020060554

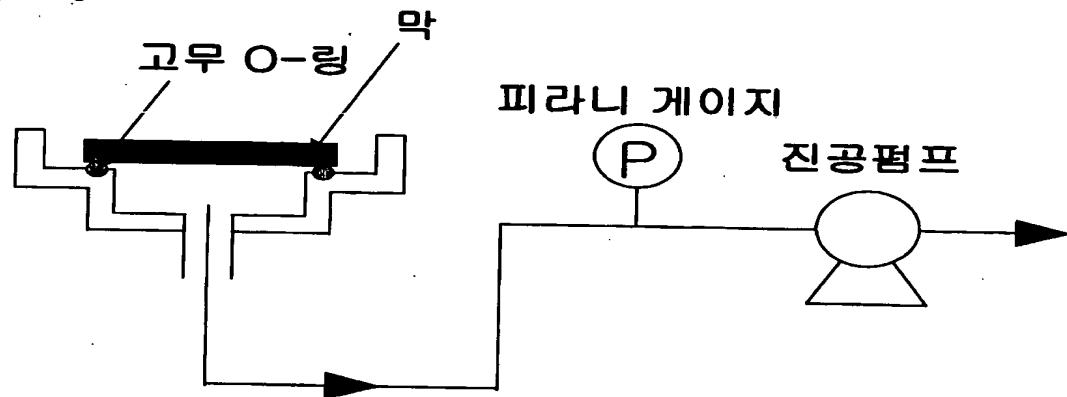
출력 일자: 2003/5/9

【청구항 8】

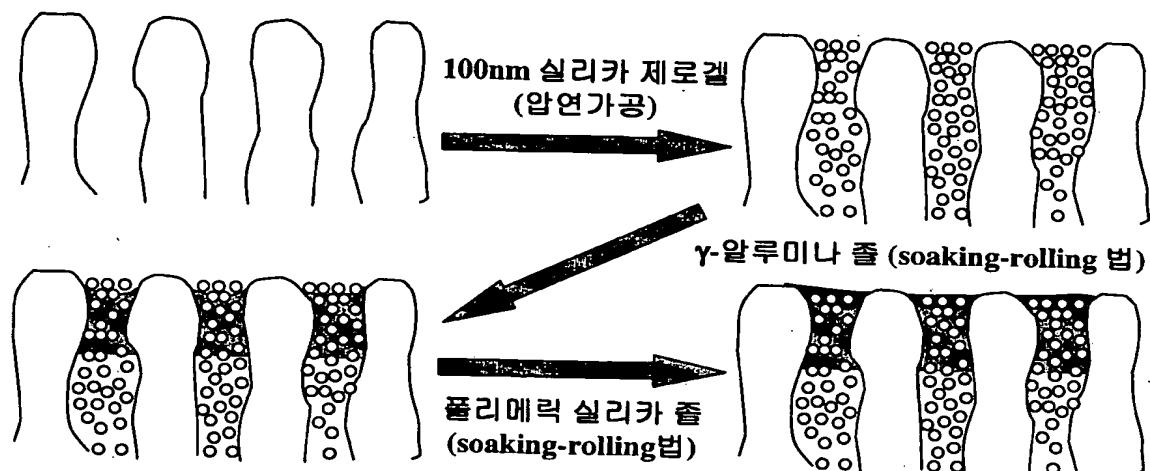
제 1 항에 있어서, 상기 건조조건이 온도  $20 \sim 30^{\circ}\text{C}$ 와 상대습도  $50 \sim 70\%$ 의 조건에서 10 ~ 15시간이고, 소성 조건이  $500^{\circ}\text{C} \sim 600^{\circ}\text{C}$ 인 것을 특징으로 하는 실리카복합막 제조방법.

## 【도면】

【도 1】



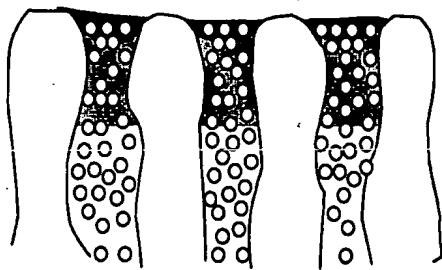
【도 2】



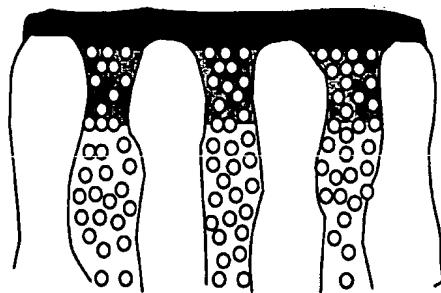
1020020060554

출력 일자: 2003/5/9

【도 3】



Soaking-rolling 법



침지법